



University of Groningen

## Hetero- analogues of biphenyl

Bouwhuis, Egbert

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

### *Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

### *Publication date:*

1974

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

### *Citation for published version (APA):*

Bouwhuis, E. (1974). Hetero- analogues of biphenyl. s.n.

### **Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

### **Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

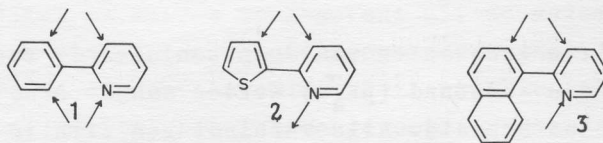
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

hods accord to expectation  
 literature data on similar  
 direct methods. This con-  
 tation that the angles  
 obtaining in reality.

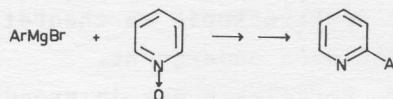
Ber.Bunsenges., 70, 913,  
 5, (1969).  
 and A.I.Vogel, J.Chem.Soc.,  
 .Bigotto, Tetrahedron, 27,  
 emistry, McGraw-Hill Book  
 erg, Tetrahedron, 17, 147,  
 and P.Svendsas, Acta Chem.

## SAMENVATTING

Dit proefschrift omvat de synthese en een bestudering van de eigenschappen van derivaten van 2-phenylpyridine (1), 2-(2-thienyl)pyridine (2) en 2-(1-naphthyl)pyridine (3), waarin de ringen uit het vlak zijn gedraaid door middel van methyl groepen op ortho-posities ten opzichte van de centrale binding.



De synthese van deze verbindingen geschiedde hoofdzake-  
 lijk door de additie van Grignard verbindingen aan pyri-  
 dine-N-oxiden en staat beschreven in hoofdstuk II, nadat  
 in hoofdstuk I het onderwerp van dit proefschrift is in-  
 geleid.



In hoofdstuk III worden de UV-spektra van deze verbin-  
 dingen en de korresponderende pyridinium verbindingen  
 vergeleken met theoretische elektronische overgangen, zo-  
 als die volgen uit een PPP-SCF-MO-berekening, toegepast  
 op deze gedraaide systemen. De bedoeling hiervan was om  
 de toepasbaarheid van de PPP-methode op dit soort syste-  
 men te testen. De veranderingen die in de UV-spektra van  
 de systemen 1, 2 en 3 en de overeenkomstige pyridinium  
 systemen optreden als de draaiingshoek  $\theta$  toeneemt worden  
 door de berekeningen goed weergegeven, hetgeen het ge-

bruik van de PPP-methode voor dit soort niet-vlakke systemen rechtvaardigt.

Aan het eind van hoofdstuk III wordt het gedrag van de langstgolvige band in het UV-spektrum van biaryl systemen als een functie van de draaiingshoek nader onder de loep genomen. Voor de waargenomen verschijnselen wordt een eenvoudige verklaring gegeven.

In hoofdstuk IV worden de basiciteit van de gesubstitueerde pyridine basen afgeleid van 1, 2 en 3 in de grondtoestand en in de laagste elektronisch aangeslagen toestand besproken.

De dissociatie konstanten van de gekonjugeerde zuren in de aangeslagen toestand ( $pK_a^*$ ) werden aan de hand van de Förster-cyclus bepaald. Alle verbindingen zijn in de aangeslagen toestand sterker basisch dan in de grondtoestand ( $pK_a^*$  tussen 10 en 18). Dit wordt bevestigd door protonering van de geëxciteerde base in basisch milieu in water, waargenomen met behulp van fluorescentie spectroscopie. De laagste aangeslagen toestand van de corresponderende pyridinium ionen werd experimenteel met behulp van fluorescentie spectroscopie en theoretisch door middel van PPP-berekeningen onderzocht.

Het blijkt dat er, vergeleken met de grondtoestand, een sterke ladingsverschuiving van de ring op de 2-plaats naar de pyridinium ring optreedt. Dit verschijnsel wordt aangevoerd als een verklaring voor de grote basiciteit van de 2-arylpYridines in de aangeslagen toestand.

In hoofdstuk IV wordt ook de bestudering van de temperatuur afhankelijkheid van proton-overdrachtreacties in de aangeslagen toestand beschreven. De verbindingen 4-(3-thienyl)pyridine (4), 3-(3-thienyl)pyridine (5) en 2-(p-methoxyphenyl)pyridine (6) werden onderzocht.

Uit de gedane metingen kon de aktiveringsenergie voor proton-overdracht worden bepaald.

3713  
1974

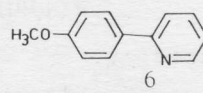
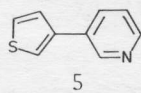
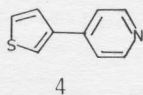
oort niet-vlakke sys-

it het gedrag van de  
rum van biaryl systemen  
ek nader onder de loep  
hijnselen wordt een

it van de gesubstitu-  
1, 2 en 3 in de grond  
isch aangeslagen toe-

gekonjugeerde zuren in  
den aan de hand van de  
indingen zijn in de aan-  
dan in de grond toe-  
wordt bevestigd door  
ase in basisch milieu  
van fluorescentie spek-  
toestand van de korres-  
experimenteel met behulp  
en theoretisch door mid-  
cht.

t de grond toestand, een  
e ring op de 2-plaats  
Dit verschijnsel wordt  
or de grote basiciteit  
geslagen toestand.  
ruderling van de tempera-  
verdrachtreacties in de  
De verbindingen 4-(3-  
1)pyridine (5) en 2-(p-  
onderzocht.  
iveringsenergie voor



In hoofdstuk V worden de reactie snelheden voor N-methy-  
lering door methyl jodide in sulfolaan vergeleken met  
 $pK_a$ -waarden. Hieruit worden kwalitatieve gegevens ver-  
kregen omtrent de hoek tussen de ringen. Meer kwantita-  
tieve gegevens worden verschaft door de NMR-signalen van  
methyl groepen op ortho-plaatsen ten opzichte van de cen-  
trale binding.

In hoofdstuk VI worden de gegevens uit de vorige hoofd-  
stukken en uit de literatuur aangaande de hoek tussen  
de ringen in 2-phenylpyridine, 2-(1-naphthyl)pyridine  
en 2-(2-thienyl)pyridine samengevoegd. Er wordt gekon-  
kludeerd dat de eerste twee verbindingen een draaiings-  
hoek hebben van  $40^\circ$  respectievelijk  $50^\circ$ , terwijl de  
laatste vlak is.